

## FORMATION OF COATING FILM OF CARBON OR ESSENTIALLY CONSISTING OF CARBON

Patent Number: JP2000199065  
 Publication date: 2000-07-18  
 Inventor(s): ITO KENJI; AOYANAGI OSAMU  
 Applicant(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD  
 Requested Patent: ☐ JP2000199065 (JP00199065)  
 Application Number: JP19990369898 19880811  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C23C16/44 ; C23C16/27 ; C23F4/00 ; G11B5/84  
 EC Classification:  
 Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the film quality and adhesion of a coating film by generating the plasma of oxygen to remove a carbon film adhered to the unrequired part in a reaction chamber, carrying a magnetic recording medium into the reaction chamber and forming a coating film on the magnetic recording medium.

**SOLUTION:** By etching gas, a coating film of carbon or essentially consisting of carbon adhered to the place other than the coating film forming face in a substrate at the inside of a reaction vessel or the like is removed by generating the plasma of gaseous oxygen or fluoride. After that, plasma cleaning treatment, e.g. by Ar or active gas such as H<sub>2</sub> is executed, and O, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> or the like remaining in the inner wall is removed or substituted to clean the inside of the reaction chamber. A magnetic recording medium is carried into the reaction chamber to form a coating film of carbon or essentially consisting of carbon on the magnetic recording medium. Thus, at the time of the film formation, O, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> or the like drops off from the inner wall, is autodoped into the film or is trapped on the boundary and does not deteriorate the film quality and boundary characteristics.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-199065

(P2000-199065A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	J
16/27		16/27	
C 2 3 F 4/00		C 2 3 F 4/00	E
G 1 1 B 5/84		G 1 1 B 5/84	B

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-369898  
(62) 分割の表示 特願昭63-202534の分割  
(22) 出願日 昭和63年8月11日 (1988.8.11)

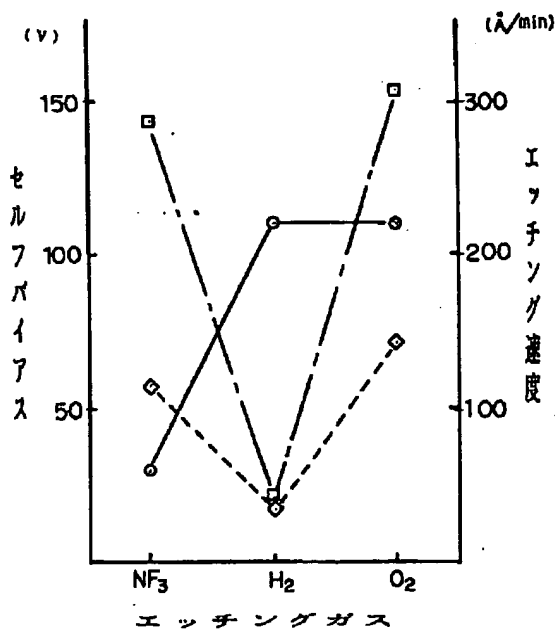
(71) 出願人 000153878  
株式会社半導体エネルギー研究所  
神奈川県厚木市長谷398番地  
(72) 発明者 伊藤 健二  
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内  
(72) 発明者 青柳 修  
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 炭素または炭素を主成分とする被膜の密着性を改善する。

【解決手段】 反応室内の内壁など不要箇所に付着した炭素または炭素を主成分とする被膜を水素及び酸素または弗化物気体をプラズマ化してエッチングし、続いてアルゴン等の不活性気体または水素をプラズマして反応室内を清浄した後、炭素または炭素を主成分とする膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応室内で磁気記録媒体上に炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法であって、酸素のプラズマを発生させて前記反応室内の不要部分に付着した炭素または炭素を主成分とする膜を除去し、前記反応室内に前記磁気記録媒体を搬入し、前記磁気記録媒体上に前記炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。

【請求項2】 反応室内で磁気記録媒体上に炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法であって、弗化物気体のプラズマを発生させて前記反応室内の不要部分に付着した炭素または炭素を主成分とする膜を除去し、前記反応室内に前記磁気記録媒体を搬入し、前記磁気記録媒体上に前記炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。

【請求項3】 反応室内で半導体集積回路体上に炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法であって、酸素のプラズマを発生させて前記反応室内の不要部分に付着した炭素または炭素を主成分とする膜を除去し、前記反応室内に前記半導体集積回路を搬入し、前記半導体集積回路上に前記炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。

【請求項4】 反応室内で半導体集積回路体上に炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する方法であって、弗化物気体のプラズマを発生させて前記反応室内の不要部分に付着した炭素または炭素を主成分とする膜を除去し、前記反応室内に前記半導体集積回路を搬入し、前記半導体集積回路上に前記炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項において、炭化水素気体のプラズマを発生させることによって前記炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項において、炭化水素気体に高周波エネルギーを加えてプラズマを発生させることによって前記炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれか1項において、2.45GHzのマイクロ波によって前記炭化水素気体にエネルギーを加えてプラズマを発生させることによって前記炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。ることを特徴とする炭素または炭素を主成分とする被膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する装置のクリーニング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭素膜は、従来より耐摩耗性、高平滑性、絶縁性及び耐薬品性等に優れており、多くの特性を有する材料としてその応用が期待されており、その炭素膜をコーティングする技術としては、特開昭56-146930号公報が知られている。

【0003】しかし、同一反応器による複数回の成膜は、真空度の低下、フレークの問題等により困難であり1回ないし2回成膜後は、反応器内部のクリーニングが必要となる。従来のクリーニングに用いられる気体は、固体被膜の成分から、例えば炭素系であればプラズマ反応によって揮発性ガスとする為、水素、酸素、弗化物気体があげられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】炭素膜または炭素膜を主成分とする被膜をエッチングする技術は、炭素膜を応用する上で大きな問題となっている。例えば、エッチングの際水素を用いて炭素膜と反応させ $C_xH_y$ 等を生じさせる炭化水素系ガス化反応を行わせる方法は、反応器内の汚染は低減されるが、エッチング速度が遅く量産性の面で問題が多い。

【0005】一方、炭素膜のプラズマエッチングに用いるガスとしては、 $O_2$ が最も簡便で揮発性ガス化反応により $CO$ 、 $CO_2$ 等として排気されるものが大部分であるが、未反応の壁で $O$ 、 $O_2$ あるいは $CO$ 、 $CO_2$ として反応室内壁に吸着し、クリーニング後に成膜する際それらが内壁から離脱し、気相中にアウトディフュージョンし、膜内にオートドーピングあるいは界面にトラップされ、膜質、界面特性（主に密着性）を低下させる原因となっていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の問題を解決する為に従来のエッチングガスによる反応器内部の基体、または基板等の被膜成形面以外に堆積している炭素系被膜の除去後に不活性ガス、例えば $Ar$ または活性ガス、例えば $H_2$ によるプラズマクリーニング処理を行ない、内壁に残存している $O$ 、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等を除去または置換することにより、反応室内を清浄化することを特徴とする。

【0007】図1にエッチング用気体である $NF_3$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ を用いてビッカース硬度 $1000\text{kg/mm}^2$ 及び $2000\text{kg/mm}^2$ の硬質炭素膜をエッチングした場合のエッチング速度及び高周波印加電極側に生じるセルフバイアスを示した。

【0008】図中○は、セルフバイアスを表し、□はビ

ッカーズ硬度1000kg/mm<sup>2</sup>、◇はビッカーズ硬度2000kg/mm<sup>2</sup>に対するエッチング速度を表す。この場合、高周波エネルギーは60w、エッチング用気体の流量は50SCM、温度は室温、反応圧力は3Paで行った。

【0009】次に本発明において、反応容器内部のエッチングとクリーニング及び置換方法についての組合せの例を以下に示す。

- 〔1〕O<sub>2</sub>プラズマエッチング+Arプラズマクリーニング
- 〔2〕NF<sub>3</sub>プラズマエッチング+Arプラズマクリーニング
- 〔3〕O<sub>2</sub>プラズマエッチング+H<sub>2</sub>プラズマクリーニング
- 〔4〕NF<sub>3</sub>プラズマエッチング+H<sub>2</sub>プラズマクリーニング
- 〔5〕H<sub>2</sub>プラズマエッチング+H<sub>2</sub>プラズマクリーニング

【0010】

【実施例】 以下に本発明を実施例に従って説明する。図2に本発明の実施に使用した炭素または炭素を主成分とする被膜をエッチング除去した後プラズマクリーニングするための平行平板形のプラズマ装置の概要を示す。

【0011】図面では、ガス系(1)においてキャリアガスである水素を(2)より、反応性気体である炭化水素気体、例えばメタン、エチレンを(3)より、炭素膜のエッチング用気体である弗化物気体、例えばNF<sub>3</sub>を(3)より、またアルゴン、水素、酸素等のエッチング及びクリーニング用気体を(4)よりバルブ(6)、流量計(7)をへて反応系(8)中のノズル(9)より導入する反応系(8)では、減圧下にて炭素膜の成膜または炭素膜のエッチング処理を行った。

【0012】反応室(8)では第1の電極(10)、第2の電極(11)を有し、一対の電極(10)、(11)間には高周波電源(12)よりマッチングトランス(13)、直流バイアス電源(14)より電気エネルギーが加えられ、プラズマが発生する。

【0013】反応性気体のより一層の分析を行なうためには、2.45GHzのマイクロ波にて200w~2kwのマイクロ波励起(15)を与えてもよい。すると活性の反応性気体の量を増やすことができ、例えば炭素系被膜の酸素によるエッチング速度を約4倍に向上することができた。

【0014】これらの反応性気体は、反応空間(16)で0.01~1Torr例えば0.1Torrとし、高周波による電磁エネルギーにより50w~5kwのエネルギーが加えられる。直流バイアスは、被膜形成面上に-200~600v(実質的には-400~400v)を加えられる。なぜなら、直流バイアスが零のときは、自己バイアスが-200v(第2の電極を接地レベルとして)を有しているためである。

【0015】基板としてSiウエハを用いたものと、Alの板に磁気記録媒体であるγFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をつけたものを用いて本発明方法により反応室を清浄化した後、公知の方法により図3に示すように炭素系被膜を成膜した。本実施例では反応室の清浄化方法としてエッチング用気体にH<sub>2</sub>プラズマのみを用いる方法とエッチング用気体にO<sub>2</sub>プラズマのみを用いる方法と、エッチング用気体にO<sub>2</sub>プラズマを用いその後H<sub>2</sub>プラズマクリーニングする方法とを行った。

【0016】表1に成膜した炭素系被膜に対して粒径1~2μmのダイヤモンドペーストを使用したアプレシブテストを行った結果を示す。

【0017】評価は○、○△、△、△×、×の5段階でおこなった。その結果、酸素プラズマエッチングのみの場合に比べて顕著な差が見られた。

【0018】

【表1】

清浄化方法	基板	
	Si	γFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
水素プラズマエッチング + 水素プラズマクリーニング	○	○
酸素プラズマエッチングのみ	△	×
酸素プラズマエッチング + 水素プラズマクリーニング	○	○△

【0019】表1の如くγFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と炭素系被膜は、通常界面にC-Oボンディングを形成する為、密着性が極端に低下することがあり、磁気ディスク等の保護膜として応用する場合大きな問題となっている。

【0020】そこで、表1に示すような比較をおこなった結果基本的にはO<sub>2</sub>を使わないプロセスが良いと思われるが、例え使ってもH<sub>2</sub>でプラズマ処理して置換する

工程を取り入れれば、密着性は大きく改善されることが判明した。Siウエハの場合は界面の化学結合がSi-Cとなる為、大きな差は出ないがSi表面に酸素原子、分子、ラジカル等が吸着していると密着性を低下させる原因となる。

【0021】H<sub>2</sub>プラズマエッチングは、エッチング速度が極端に遅いのでスループットを上げ、量産性を考え

れば、 $O_2$ プラズマエッチングと $H_2$ プラズマクリーニングの併用による方法が現時点では良好と考える。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、炭素または炭素を主成分とする被膜を除去した後に、クリーニング用気体例えば $Ar$ 、 $H_2$ を用い、反応室内を清浄化することが可能になった。また、上記方法にて、清浄化後通常の膜を形成すると、密着性に大きな改善がみられた。

【0023】このことから、磁気記録媒体である磁気テープ、磁気ディスク等のファイナルパシベーション膜に

用いることが始めて可能となった。また、半導体集積回路等のファイナルコーティングの絶縁膜に用いることが可能となった。

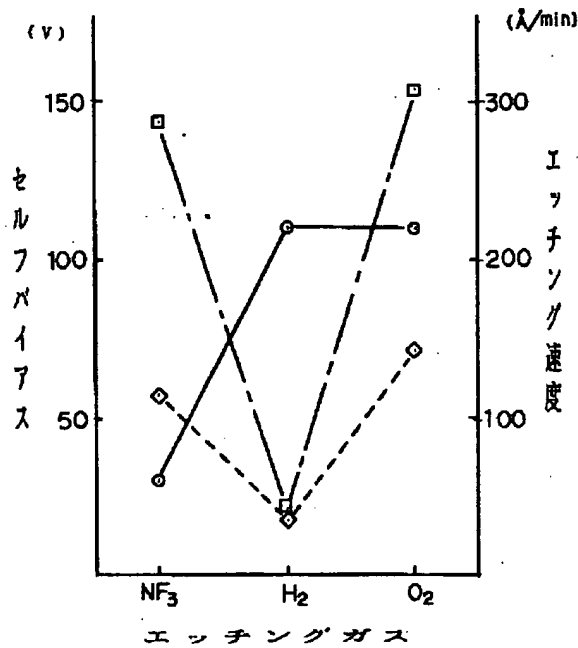
【図面の簡単な説明】

【図1】各エッチング気体におけるエッチング速度及びセルフバイアスを示した図。

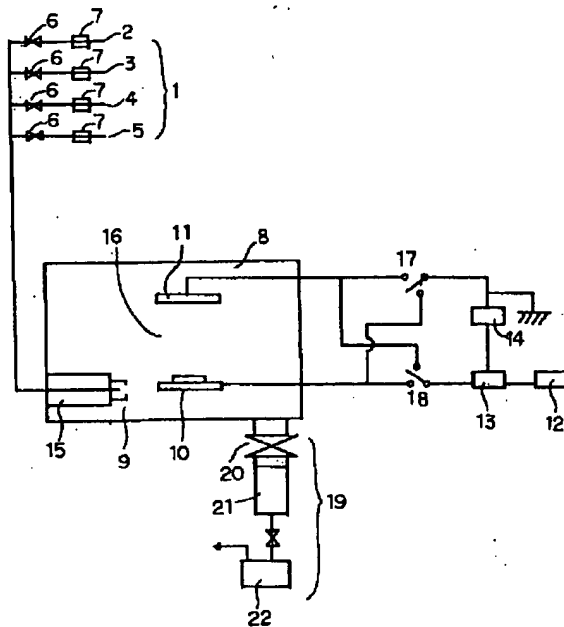
【図2】本発明に使用したプラズマ装置の概略図を示す図。

【図3】実施例で用いた基板と基板上に形成された炭素系被膜を示す図。

【図1】



【図2】



【図3】

炭素系被膜
Siウエハ

(A)

炭素系被膜
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Ni-Cu-P
Al板

(B)